

科技简讯

催化极谱法测定水中痕量硒

陶大钧 潘新慰 周祖谦 胡自强 周 良

(无锡市环境保护监测研究所)

本文推荐的硒的催化极谱分析法，最低检出限可达 0.001 微克/10 毫升。

硒的催化极谱分析方法具有速度快、灵敏度高、干扰少的优点，是分析痕量硒的较好的方法。硒的催化体系中以过碘酸钾对硒代硫酸钠 (Na₂SeSO₃) 的动力反应体系最灵敏。文献^[1-3]报道了矿石中微量硒的测定，最低检出限为 0.01 微克/15 毫升，并指出 Cu < 0.1 毫克，Te < 0.3 微克对硒的测定无影响。本文在前人基础上作了一些改进，测定硒的体系为 3.3N NH₄OH-1N NH₄Cl-0.5% EDTA-0.36% KIO₄-0.0001% 动物胶-2% Na₂SO₃-0.1N ClO₄⁻。取 10 毫升水样，可检测 0.1 ppb。

仪器和试剂 (1) JP-1A 示波极谱仪 (2) 20% Na₂SO₃-0.001% 动物胶溶液 (现配) (3) 1:1 高氯酸和 1:1 硝酸 (4) 氨缓冲溶液 40 毫升氨水，10 克氯化铵和 1 克 EDTA，用水稀至 100 毫升 (5) 1% 过碘酸钾水溶液 (当天配) (6) 混合底液 6 份氨缓冲溶液中加入 4 份 1% 过碘酸钾溶液 (用时混合) (7) 硒标准溶液 1 毫升中 100 微克硒，使用时稀至 0.01 微克/毫升 (用 1% 硝酸稀释)。

一、硒催化电流的形成和灵敏度

在强酸性溶液中加入亚硫酸钠时，亚硒酸被二硫化硫还原成硒 (0)，再与过量的亚硫酸钠反应生成硒代硫酸盐，能在滴汞电极表面吸附，该吸附物质在 pH10 的氨性底液中峰值电位为 -0.80 伏特。



若加入过碘酸钾作催化剂时，在滴汞电极上生成灵敏度很高的催化电流。

二、硒催化电流与底液的关系

1. 高氯酸量对硒催化电流的影响 在加入 1:1 高氯酸 0.2—0.8 毫升条件下冒烟，硒的催化电流基本一致，故选用 1:1 高氯酸 0.5 毫升。

2. 过碘酸钾量对硒动力电流的影响 硒的催

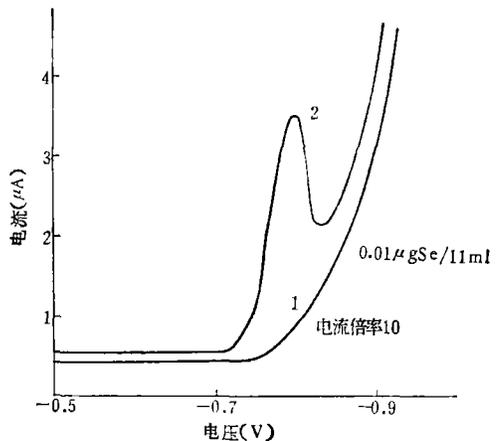


图 1 硒的催化电流

1. 在 NH₄OH-NH₄Cl-EDTA-Na₂SO₃-动物胶-ClO₄⁻体系产生吸附波
2. 在上述体系中增加 KIO₄ 后产生的平行动力波

化电流随过碘酸钾量的增加而增高，为了控制硒的催化电流的灵敏度，用控制加入过碘酸钾的量来达到，新鲜配制的过碘酸钾和放置 24 小时后的过碘酸钾所表现的催化效率相差一倍。

3. 亚硫酸钠量对硒还原的影响 足够量的亚硫酸钠还原硒后，再加入更多的量不影响硒的催化电流。这里选用 20% 亚硫酸钠 1 毫升，在浓过氯酸中，亚硫酸钠和亚硒酸的反应是瞬时完成的，可以不必考虑放置时间。

4. 痕量动物胶对硒催化电流的影响 动物胶量由 0—0.0003% 时催化电流基本不变，为了重现性好，选用 0.0001% 动物胶量。

5. 底液浓度和硒催化电流的关系 底液浓度增加时硒催化电流升高，本文选用 3.3N NH₄OH-1N NH₄Cl-0.5% EDTA。

6. 溶液放置时间对硒催化电流的影响 在配制后 2 小时内测定时，硒的催化电流基本稳定，放置

时间长,催化电流下降。

7. 高氯酸冒烟时间与硒挥发性关系 从刚冒烟至冒烟 30 秒钟后所测硒的催化电流是一致的。为了便于掌握,可在刚冒烟后就取下。

8. 硒催化电流测定范围 硒 $0.001-0.05\mu\text{g}/11$ 毫升范围内可以进行硒的定量测定。

三、硒催化电流的性质

随表面活性物质质量的增加而电流降低,并随汞柱高度增加而电流成直线增加。从 15°C 增加至 40°C , 电流逐渐下降,但如温度继续上升,则电流又逐渐上升,高于 50°C 时,催化电流消失。故硒的催化电流是以吸附电流为基础,以动力电流为主的平行动力电流。

四、干扰情况

$10\mu\text{gSn}^{+2}, \text{Ag}^{+}, >0.05\mu\text{gHg}^{+2}$ 对硒的催化电流有干扰,会降低电流。存在 $100\mu\text{gNi}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Pb}^{+2}, \text{Co}^{+2}, 1\text{mgCa}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{SO}_4^{-2}, 10\text{mgCl}^{-}, 10\mu\text{gCd}^{+2}, \text{As}^{+3}, \text{Sb}^{+3}, \text{Cr}^{+6}, 50\mu\text{gCu}^{+2}, 5\mu\text{gAg}^{+}, \text{Sn}^{+2}$ 和 $0.01\mu\text{gHg}^{+2}$ 时不干扰硒的测定。

五、水样分析

取水样 10 毫升,于 25 毫升磁坩锅中,加入 1:1

高氯酸 0.5 毫升,1:1 硝酸 1 毫升,在电热板上蒸发至刚冒白烟,冷却。加入 20% 亚硫酸钠 1 毫升、混合底液 10 毫升,摇匀。在二小时内于 $-0.5-1.0\text{V}$ 间极谱测定硒的催化电流。

表 1 水样分析结果

水样号	加入硒 (ppb)	水样中硒 (ppb)	回收硒 (ppb)	回收率 (%)
五-1	1	0.17	1.01	101
五-2	1	0.20	0.95	95
五-3	1	0.17	0.92	92
太-4	1	0.17	1.07	107
太-5	2	0.07	1.93	97
太-6	1	0.20	1.04	104

六、结论

本法能测出地面水中痕量的硒,方法快速、灵敏、准确,干扰元素极少,操作容易掌握。

参 考 文 献

- [1] 肖文达等:兰州大学学报 1, 99, 1975.
- [2] 兰州大学化学系分析专业:分析化学 6, 4, 1976.
- [3] 高小霞:分析化学 5, 339, 1979.

氢化物分离、砷钼酸-罗丹明 B 光度法测定痕量砷

叶英植 刘少陵

(郑州大学化学系)

我们在研究了砷钼酸和罗丹明 B 在水中生成离子缔合物的条件及其组成,提出直接在水相中用砷钼酸-罗丹明 B 光度法测定痕量砷的方法。灵敏度比 SDDC 法约高十倍,操作简便。

实 验 部 分

一、试剂和仪器

砷标准溶液: 五价砷标准溶液 (1.0 微克/毫升) 用砷酸氢二钠配制; 三价砷标准溶液 (0.10 微克/毫升) 用三氧化二砷配制。

钼酸铵溶液: 分析纯钼酸铵依文献 [1] 所述方法提纯,溶于 $0.1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 中配成 1% 溶液。

罗丹明 B 溶液: 0.020 克罗丹明 B 溶于 100 毫升 $0.2\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液中。

硼氢化钾溶液: 8 克 KBH_4 溶于 100 毫升 1% NaOH , 滤去不溶物,贮于塑料瓶中。使用时用水稀释成 2% 溶液。

吸收液: 24 毫升 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 加 1% 钼酸铵 10 毫升及 3% KMnO_4 1 毫升,加水至 70 毫升。临用前配制。

氢化物发生和吸收装置: 见文献 [2]。

721 型分光光度计。

二、显色条件的确定

实验表明,砷含量较低时,砷钼酸和罗丹明 B 在